## 単一 SERRS ホットスポットにおけるプラズモン共鳴と 分子マルチエキシトン共鳴との強結合

Strong coupling between plasmonic and multiple-molecular excitonic resonance at single SERRS hotspots

産総研健工<sup>1</sup>, 学振 RPD<sup>2</sup>, 香大工<sup>3</sup>, ○伊藤 民武<sup>1</sup>, 山本 裕子<sup>2,3</sup>,

AIST<sup>1</sup>, JSPS RPD<sup>2</sup>, Kagawa Univ.<sup>3</sup>, OTamitake Itoh<sup>1</sup>, Yuko S. Yamamoto<sup>2,3</sup>

E-mail: tamitake-itou@aist.go.jp

【序】金属ナノ粒子 2 量体間隙に生じる表面増強共鳴ラマン散乱(SERRS)のホットスポットでは詳細な単分子の電子ダイナミクス変化や構造変化が観察できる[1,2]。同時にプラズモン共鳴と単分子の電子遷移共鳴が強結合することでプラズモン共鳴が複雑な変調も観察できる[3]。この強結合効果は共振器量子電磁力学(共振器 QED)への応用が期待されている。しかしながら分子を単一のエキシトンつまり 2 準位系で近似した Jaynes-Cummings モデルではこの複雑な変調を定量的に取り扱うことは難しい。そこで本研究では分子を吸収スペクトルから再現された多準位つまりマルチエキシトンとして用いこの強結合を計算し、実験結果を単一のエキシトンで近似した場合より正確に再現していることを示した。この結果は多様な分子の電子遷移共鳴とプラズモン共鳴とを強結合効果を簡便に再現できるため共振器 QED への多様な応用が期待できる。

【実験と計算】実験は銀ナノ粒子分散液 (~ $10^{-10}$  M)/ローダミン 6G(~ $10^{-8}$  M)/NaCl (10 mM)の混合水溶液をガラス基板上に滴下し、白色光とレーザー光(波長 532 nm)で銀ナノ粒子 2 量体を交互に暗視野照明、落射照明することで SERS スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルを分光測定することで行った[4]。プラズモン共鳴変調の計算は結合振動子モデルで行った[3]。ローダミン 6G を表す振動子の固有振動数や線幅は吸収スペクトルから導いた。

【結果と考察】FIG. 1a は、SERS 失活前後のプラズモン共鳴である。プラズモン共鳴が短波長シフトするのと同時に短波長成分の変化が起きていることが分かる。FIG. 1b と 1c は、プラズモン共鳴と分子エキシトン共鳴との結合定数を減少させた時(500 to 0 meV)に起きる共鳴のスペクトル変化を結合振動子モデルで計算した結果である。マルチエキシトンを用いた方(1c)が単一エキシトンを用いた場合(1b)より正確に実験結果を再現していることが分かる。

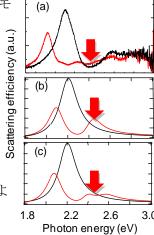


Fig. 1 (a) plasmon resonance of a dimer showing (red) and not showing SERRS (black). (b) plasmon resonance strongly coupled with (red) and without (black) single exciton. (c) plasmon resonance strongly coupled with and without two excitons.

[1] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, *Phys. Rev.*, *B* 87, 235408 (2013).

[2] T. Itoh, Y. S Yamamoto, V. Biju, H. Tamaru, S. Wakida, AIP Adv. 5, 127113 (2015).

[3] T. Itoh, Y. S Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, S. Wakida, Y. Ozaki, *Phys. Rev.*, *B* 89, 195436 (2014).

[4] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, T. Suzuki, Y. Kitahama, Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* 108, 021604 (2016).